ÜBER DIE

CYANVERBINDUNGEN

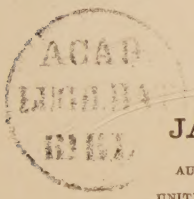
DES MANGANS.

INAUGURAL - DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

IN GÖTTINGEN



VON

JAMES H. EATON

AUS ANDOVER, MASSACHUSETTS,

UNITED STATES OF NORTH AMERICA

GÖTTINGEN,

DRUCK DER UNIV.-BUCHDR. VON E. A. HUTH.

1867.

Nachfolgende Arbeit wurde im Laboratorium der Universität Göttingen ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht an diesem Orte meinem hochverehrten Lehrer dem Herrn Geheimen-Obermedicinalrath Wöhler meinen herzlichsten Dank für das meiner Arbeit sowohl wie meiner geistigen Ausbildung im Allgemeinen geschenkte Interesse auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544702_0080

Seitdem die wahre Natur des salzbildenden Bestandtheils des von Diesbach entdeckten Berlinerblau durch Gay-Lussac ermittelt worden, sind die sogenannten Cyanverbindungen Gegenstand sehr vieler Untersuchungen gewesen, und diese Untersuchungen gewinnen um so mehr an Interesse, da die meisten durch die Merkwürdigkeit eines zusammengesetzten Radikals und die Mannigfaltigkeit der Verbindungen, die es eingeht, sehr wichtig für die theoretische Chemie gewesen sind.

Am Anfang dieses Jahrhunderts, 1815, zeigte Gay-Lussac die Aehnlichkeit der Verbindung, die schon zwanzig Jahre früher von Scheele entdeckt war und den Namen Blausäure erhalten hatte, mit der Chlorwasserstoffsäure und der Jodwasserstoffsäure, indem die Gase aller drei Verbindungen in zwei Volumen ein Volum Wasserstoffgas enthalten. Er bewies auch ferner die chemische Aehnlichkeit der drei Säuren und zeigte, dass das Radikal der Blausäure ähnliche Verbindungen mit den Metallen liefere, wie das Chlor und das Jod, dass es also Haloïdsalze bildet. Es gelang ihm auch dieses Radikal abzuscheiden und seine chemische Natur festzustellen. Er fand, wie er im Voraus gesagt hatte, dass es zusammengesetzt war und zwar aus gleichen Volumen Kohlengas und Stickgas. Es ist jetzt leicht erklärlich, warum das Cyan, wenn es die Rolle eines Elements spielt, einwerthig, wie das Chlor, Jod und Brom, sein muss. Da es aus gleichen Atomen des vierwerthigen Kohlenstoffs und des dreiwerthigen Stickstoffs besteht, sind nur drei Affinitäten des Kohlenstoffgases gesättigt und es bleibt die eine frei. Diese kann, wie bei dem Chlor, durch Wasserstoff gesättigt werden und so entsteht die Wasserstoffsäure des Radikals, die Blausäure, oder andererseits durch ein einwerthiges Metall, oder wenn das Radikal verdoppelt wird, durch ein zweiwerthiges etc., wobei Cyanmetalle entstehen.

In Bezug auf die Darstellung der Cyanmetalle lassen sich nur die Alkalimetalle direct mit dem Cyan vereinigen. Um die anderen darzustellen, müssen die Cyanwasserstoffsäure und die Oxyde der Metalle in Wechselwirkung gebracht werden, oder, wie es öfters geschieht, durch Doppelzersetzung aus anderen Cyaniden. Die Cyanide der Alkalimetalle sind in Wasser leicht löslich, während die der schweren Metalle, mit Ausnahme des Quecksilbers und des Thalliums, darin unlöslich sind. Letztere lösen sich aber zum grössten Theil in wässrigen Lösungen von Cyankalium leicht auf und aus diesen Lösungen krystallisiren Salze, die Cyan in Verbindung mit den beiden Metallen enthalten. Diese Salze heissen Doppelcyanide und sind den Doppelchloriden ganz analog zusammengesetzt. Die meisten davon sind schon dargestellt und untersucht worden. Es bleiben aber noch einige schwere Metalle übrig, bei denen man bis jetzt derartige Doppelcyanide nicht hat hervorbringen können.

Vorliegende Arbeit, welche ich die Ehre habe einer hohen philosophischen Facultät als Inaugural-Dissertation vorzulegen, wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Fittig unternommen, um einige dieser Lücken auszufüllen. Ich benutze auch diese Gelegenheit, dem Herrn Professor Fittig meinen wärmsten Dank für seine freundliche Hülfe durch Rath und That auszusprechen, die er mir bei dieser Arbeit sowohl, wie während meines ganzen Aufenthaltes im hiesigen Laboratorium gewährt hat.

Das Metall Mangan bot die beste Aussicht auf Erfolg, einerseits wegen seiner grossen Aehnlichkeit mit dem Eisen, bei dem diese Salze am längsten bekannt und am ausführlichsten untersucht sind, und andererseits, weil das Mangancyanid-Cyankalium, dem rothen Blutlaugensalz entsprechend, schon erhalten und untersucht worden war. Mehrere Chemiker haben auch bereits die Vermuthung ausgesprochen, dass ein dem gelben Blutlaugensalz entsprechendes Salz wahrscheinlich existire, obgleich es keinem von ihnen gelungen war, es in fester Form abzuscheiden.

Mangancyanür-Cyankalium.

In einer Abhandlung über das Verhalten der Salze der verschiedenen Metalle zur Cyankalium-Lösung geben Haidlen und Fresenius [1]) in Betreff des Mangans an, dass wenn man sehr wenig von einer Manganoxydul-Lösung zu einer Lösung von Cyankalium fügt, die Lösung sich hell rothbraun färbt und bei Zusatz von mehr Manganoxydul-Lösung ein voluminöser, schmutzig rothgelber Niederschlag von Mangancyanür fällt, der sich in sehr viel Cyankalium auflöst. Die braunrothe Flüssigkeit soll ein Doppelcyan-Salz enthalten. An der Luft entfärbt und zersetzt sich die Lösung unter Abscheidung von Manganoxydhydrat. Rammelsberg [2]) giebt an, dass das Mangancyanür schwer zu untersuchen sei, weil es augenblicklich an der Luft braun wird. Er sagt weiter, dieser Niederschlag löse sich in Cyankalium nicht vollständig wieder auf, die Lösung sei blassgelb und bei der geringsten Wärme gehe sie in eine rothe Lösung über, unter Abscheidung eines Körpers, der wie Manganoxydhydrat aussieht. Die rothe Lösung liefert kleine rothe Krystalle, die die Zusammensetzung $3KCy + Mn_2Cy_3$ haben. Nach Balard [3]) löst sich der Niederschlag, den eine Lösung von Cyankalium in einer Lösung eines Manganoxydul-Salzes hervorbringt, nicht merklich auf, selbst nicht beim Ueberschuss von Cyankalium, und Versuche, ein dem Blutlaugensalz entsprechendes Salz zu bekommen, waren vergebens. An der Luft aber färbt sich der Niederschlag, löst sich dann in Cyankalium-Lösung auf und bildet beim Erkalten und Verdunsten der Flüssigkeit lange rothe Krystallnadeln. Nach diesen Angaben, obgleich etwas widersprechend, war es höchst wahrscheinlich, dass das dem Blutlaugensalz entsprechende Salz existirt, und es war die Aufgabe, es aus der Lösung abzuscheiden. Zur Bereitung dieser Lösung wurde, wie es, wegen der leichten Löslichkeit des entstehenden essigsauren Alkalis,

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. XLIII Bd. p. 129.
2) Pogg. Ann. 42. p. 117.
3) Compt. rend. 1844. p. 909.

auch bei andern Metallen am vortheilhaftesten gefunden ist, das Manganoxydul in Form des neutralen essigsauren Salzes angewandt. Als Cyanmetall wurde das Liebig'sche, cyansaures Kali enthaltende Cyankalium benutzt. Wird zu einer wässrigen Lösung des Cyankaliums die Manganoxydul-Lösung tropfenweise hinzugefügt, so fällt ein schmutzig weissgelber Niederschlag. Wenn die Cyankalium-Lösung concentrirt ist, löst sich dieser Niederschlag gleich wieder auf; ist sie aber verdünnt, so kann er auf ein Filtrum gebracht werden. Nach der Analogie mit anderen Metallen und der Annahme der obengenannten Chemiker ist dieser Niederschlag Mangancyanür. Es ist aber unmöglich, ihn rein zur Analyse zu erhalten. Er kann nicht ausgewaschen werden, weil er unter dem Einfluss von Luft und Wasser äusserlich braun und im Innern grün wird. Alle Versuche, die ausführlicher bei dem Ammonium-Mangancyanür besprochen werden sollen, zeigen, dass der Niederschlag wenigstens nicht reines Mangancyanür ist.

Giebt man zu der Lösung dieses Körpers in Cyankalium noch etwas Manganoxydul-Lösung, so fällt nicht mehr derselbe Körper, sondern ein voluminöser, amorpher grüner Niederschlag. Dieser löst sich auch mit Leichtigkeit in einem Ueberschuss von Cyankalium wieder auf und liefert eine schwach gelbe Flüssigkeit.

Um die Natur dieses grünen Körpers festzustellen, wurde essigsaures Manganoxydul zu der Cyankalium-Lösung gefügt, bis der entstandene Niederschlag sich nicht mehr auflöste, und dann abfiltrirt. Der Niederschlag lässt sich ziemlich leicht und rasch mit ausgekochtem Wasser auswaschen. Bei längerem Stehen in der Lösung sowohl, wie an der Luft, wird er braun. Ist er ganz rein ausgewaschen, so verändert er sein Aussehen nach mehrtägigem Stehen neben Schwefelsäure nicht. Er ist dann wasserfrei und kann auf 100° erhitzt werden, ohne Gewichtsverlust oder andere Veränderung zu zeigen. Die Analyse dieses Körpers gab die folgenden Resultate:

.62187 Gr. gaben .3185 Gr. K_2SO_4 = .1429 Gr. K = 22,98%
„ „ „ .3163 Gr. MnS = .19996 Gr. Mn = 32,15%
„ „ „ .27901 Gr. Verlust = 44,87%

	berechnet:	gefunden:
K	22,72	22,98
Mn	31,96	32,15
3CN	45,32	44,87
	100,00	100,00

Dem entspricht die Formel: $MnCy_2 + KCy$. Dieser Körper hat also eine analoge Zusammensetzung wie der weisse, rasch blau werdende Rückstand von der Darstellung der Blausäure, der auch wahrscheinlich identisch ist mit dem weissen Niederschlag, den Eisenoxydulsalze mit Ferrocyankalium hervorbringen.

Wenn die schwach gelbe Lösung des grünen Körpers in Cyankalium die gewünschte, dem gelben Blutlaugensalz entsprechende Verbindung enthält, sollte sie sich durch Alkohol niederschlagen lassen, da fast alle Doppelcyanverbindungen in Alkohol unlöslich sind, und in der That fällte Alkohol auch sofort einen voluminösen, violettblauen Niederschlag, der aus schuppigen Krystallblättchen bestand. Am Boden gesammelt sah er hellblau aus. Er konnte ohne Zersetzung zuerst mit einem Gemisch von gleichen Theilen Alkohol und Wasser und zuletzt mit Alkohol ausgewaschen werden. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure, wobei es seine Farbe verlor und bläulich violett wurde, war das Salz wasserfrei und veränderte sich bei 100° nicht. Die Bestimmung des Mangangehalts zeigte, dass es die gewünschte Verbindung war:

.45375 Gr. gaben .10539 Gr. MnS = .0666 Mn = 14,68%

	berechnet:	gefunden:
4K	= 42,56	—
Mn	= 14,97	14,68
6CN	= 42,47	—
	100,00	

Ist die Lösung des Salzes in Cyankalium sehr concentrirt, so scheiden sich auch ohne Zusatz von Alkohol nach kurzer Zeit eine grosse Menge kleiner Krystalle aus. Aber

in beliebig grosser Quantität erhält man die Verbindung, wenn man in die concentrirte Manganoxydul-Lösung Stücke festen Cyankaliums legt und nur einige Tropfen Wasser hinzufügt. Zuerst scheidet sich der grüne Körper aus, aber nach und nach bildet sich an der Oberfläche des Cyankaliums eine Kruste blauer Krystalle, und bei sorgfältigem Reguliren des Mengeverhältnisses der Manganoxydul-Lösung, des festen Cyankaliums und des Wassers lässt sich beinah die ganze Masse in das krystallisirte Salz verwandeln, mit nur einer kleinen Menge Flüssigkeit darüber. Löst man diese krystallinische Masse oder den durch Fällen mit Alkohol erhaltenen Niederschlag in möglichst wenig Cyankalium-Lösung auf und setzt die schwach gelblich gefärbte Lösung an einen kühlen Ort, so scheiden sich nach einiger Zeit prachtvolle, tiefblaue, völlig durchsichtige, von einander isolirte und sehr regelmässig ausgebildete quadratische Tafeln daraus ab.

Es ist sehr eigenthümlich, dass dieses tiefblau gefärbte Salz aus einer beinah farblosen Lösung krystallisirt. Dieses ist wahrscheinlich durch verschiedenen Wassergehalt zu erklären. Es kann in der Lösung ein farbloses Salz aufgelöst sein, das mehr Wasser enthält, als das blaue Salz. Wenn die Lösung concentrirt ist oder abgekühlt und dadurch übersättigt wird, scheiden sich die blauen Krystalle aus, aber mit einem niedrigeren Wassergehalt. Dieselben Farbenveränderungen kommen übrigens auch bei anderen Salzen, z. B. bei dem Blutlaugensalz vor.

Um das Krystallwasser des blauen Salzes zu bestimmen, wurden sie mit Löschpapier von der Mutterlauge befreit und getrocknet, dann mit alkoholhaltigem Wasser ausgewaschen und wieder mit Papier getrocknet. Eine Probe wurde einem Strom trockner Luft von 30—40° ausgesetzt, und eine andere im Luftbad bei derselben Temperatur von hygroscopischem Wasser befreit. Sie wurden dann möglichst rasch abgewogen und auf 100° erwärmt, bis das Gewicht constant blieb. Die Krystalle wurden dadurch undurchsichtig und

violett gefärbt. Die zwei Proben gaben übereinstimmenden Gewichtverlust:

I. .2115 Gr. verloren .0265 Gr. = 12,53 %.
II. .28887 Gr. verloren .03662 Gr. = 12,68 %.
3 Aequivalente Wasser entsprechen 12,81 %.

Der Grund, weshalb die Wasserbestimmung so rasch ausgeführt werden muss, beruht auf der Unbeständigkeit des Salzes. Wird es nur einige Stunden neben Schwefelsäure stehen gelassen, so verlieren die Krystalle ihr sämmtliches Krystallwasser und werden, wie beim Trocknen bei 100°, undurchsichtig und violett gefärbt. Wenn man aber diese wasserfreien Krystalle in eine Cyankalium-Lösung bringt, so kehrt die tiefblaue Farbe sogleich zurück, und sie werden wieder völlig durchsichtig. Sie nehmen also drei Atome Krystallwasser wieder auf. Die Analyse des wasserfreien Salzes gab:

.6479 Gr. gaben .61425 Gr. K_2SO_4 = .2757 K = 42,55 %
„ „ „ .14782 Gr. MnS = .09344 Mn = 14,42 %
„ „ „ .27876 Gr. Verlust = 43,03 %

	berechnet:	gefunden:
4K	= 42,56	42,55
Mn	= 14,97	14,42
6CN	= 42,47	43,03
	100,00	100,00

Es ergiebt sich hieraus die Formel: $MnCy_2 + 4KCy + 3H_2O$.

Das Salz ist also ganz analog zusammengesetzt wie das Blutlaugensalz und ist mit ihm isomorph.

Es löst sich in kaltem Wasser leicht zu einer klaren fast farblosen Flüssigkeit. Nach kurzer Zeit aber fängt diese Lösung an sich zu trüben und beim Stehen scheidet sich ein grüner Niederschlag aus. Wegen dieses Verhaltens kann das Salz nicht aus Wasser umkrystallisirt werden. Dieser durch Wasser ausgeschiedene Niederschlag löst sich in Cyankalium-Lösung auf, wird an der Luft und nach mehrtägigem Stehen in Wasser braun, lässt sich aber mit

ausgekochtem Wasser auswaschen. Nach dem Trocknen neben Schwefelsäure und bei 100° ist er wasserfrei und beständig und enthält Kalium, Mangan und Cyan in folgendem Verhältniss:

.3966 Gr. gaben .19728 Gr. K_2SO_4 = .08856 Gr. K = 22,33%
„ „ „ .20721 Gr. MnS = .13099 Gr. Mn = 33,03%
„ „ „ .17705 Gr. Verlust = 44,64%.

	berechnet:	gefunden:
K	= 22,72	22,33
Mn	= 31,96	33,03
3CN	= 45,32	44,64
	100,00	100,00

Dem entspricht die Formel $MnCy_2 + KCy$ und der Körper ist also identisch mit dem grünen Niederschlag, der sich zuerst bildet, wenn die Manganoxydul-Lösung zu der Cyankalium-Lösung hinzugefügt wird.

Diese Umwandlungen sind sehr interessant, besonders wenn man sie mit den Zersetzungen des entsprechenden Eisensalzes vergleicht. Cyankalium erzeugt in einer Lösung von Eisenoxydul einen Niederschlag von Eisencyanür. Nach Fresenius hält dieser Niederschlag immer etwas Cyankalium zurück. So muss sich beim Mangan zuerst Mangancyanür bilden, aber in dem ersten gelblichen Niederschlag bleibt nach der beim Ammoniumsalz ausgeführten Analyse ebenfalls etwas Cyanalkali zurück. Beide Niederschläge lösen sich in Cyankalium mit Leichtigkeit auf und bilden in einem Falle das Blutlaugensalz und im anderen das entsprechende Mangancyanür-Cyankalium. Bei dem Eisen aber wird der erste Niederschlag gleich aufgelöst unter Aufnahme von vier Molekülen Cyankalium. Bei dem Mangan vereinigt sich erst das eine Molekül Mangancyanür mit einem Molekül Cyankalium und bildet einen festen Körper, der sich erst im Ueberschuss von Cyankalium unter Aufnahme von noch drei Molekülen Cyankalium auflöst. Wird zu einer cyankaliumfreien wässrigen Lösung des Blutlaugensalzes eine Eisenoxydul-

lösung gegeben, so fällt ein Körper, der die Zusammensetzung $FeCy_2 + KCy$ hat. Wird zu einer cyankaliumfreien wässrigen Lösung des Mangancyanür-Cyankaliums eine Manganoxydul-Lösung gegeben, so fällt ein hellbrauner Niederschlag, der sich nicht auswaschen und analysiren lässt, während, wenn überschüssiges Cyankalium vorhanden ist, aus der Lösung durch eine Manganoxydul-Lösung der Körper $MnCy_2 + KCy$ gefällt wird, der analoge Zusammensetzung hat mit dem in der Blutlaugensalz-Lösung durch Eisenoxydul bei Abwesenheit des Cyankaliums gebildeten Niederschlag. Noch ein Unterschied im Verhalten der beiden Salze zeigt sich in dem verschiedenen Grad der Zersetzbarkeit. Während bei dem Eisensalz eine Säure nöthig ist, um drei Viertel des Cyankaliums zu entziehen, genügt bei dem Mangansalz Wasser, um dieselbe Zersetzung hervorzubringen. Ein anderes Beispiel des verschiedenen Grades der Zersetzbarkeit wird später bei dem Cyanidsalz besprochen werden.

Das Salz ist sehr unbeständig. Wie oben angegeben, verliert es allmälig an der Luft seine Farbe und wird undurchsichtig. Bei 200° wird es zersetzt und verwandelt sich in eine braune Masse. Mit kaltem Wasser erleidet es die oben besprochene Zersetzung. Durch heisses Wasser entsteht sofortige Zersetzung unter Abscheidung von Manganoxydhydrat.

Kalter Alkohol löst und zersetzt das Salz anfänglich nicht, aber nach einigen Tagen wird es oberflächlich oxydirt und braun, heisser Alkohol zersetzt es, allein viel langsamer als Wasser.

In einem Kohlenwasserstoff kann es aufbewahrt werden Bei Gegenwart von Cyankalium geschieht die Zersetzung auch durch Wasser weit langsamer. Die Lösung bleibt klar, aber fügt man nach einigen Tagen Alkohol hinzu, so bildet sich kein blauer, sondern ein rother Niederschlag von Mangancyanid-Cyankalium.

Mit Salzen der anderen Metalle geben die Doppelcyanide Niederschläge, in welchen an die Stelle des Alkalimetall.

das andere Metall getreten ist. Die frisch bereitete wässrige Lösung des reinen Mangancyanür-Cyankaliums giebt mit Chlorbarium, Chlorcalcium, essigsaurer Thonerde und salpetersaurem Uranoxyd keine Niederschläge, mit essigsaurem Manganoxydul einen hellbraunen Niederschlag, mit oxydfreiem Eisenvitriol sowohl, wie mit Eisenchlorid dunkelblaue, dem Berlinerblau ähnliche Niederschläge, mit Chlorcobalt einen purpurbraunen, mit Chlornickel einen graulichen, mit essigsaurem Blei einen gelben, mit Zinnchlorür einen äpfelgrünen, mit Quecksilberchlorid und salpetersaurem Silber einen schmutzig weissen und mit Goldchlorid einen dunkelbraunen Niederschlag. Platinchlorid wird durch die Lösung des Salzes nicht gefällt, aber nach einiger Zeit scheidet sich Kaliumplatinchlorid ab. Die meisten dieser Niederschläge sind leicht veränderlich und lassen sich nicht ohne Zersetzung mit Wasser auswaschen. Es ist daher schwer zu sagen, ob sie eine so constante Zusammensetzung haben, wie die durch Blutlaugensalz hervorgerufenen, oder ob sie nur Gemenge sind. Die krystallisirte Beschaffenheit einiger derselben aber scheint auf eine bestimmte chemische Verbindung hinzudeuten.

Mangancyanid - Cyankalium.

Lässt man die blauen Krystalle des Mangancyanür-Cyankaliums nur einige Tage in der Mutterlauge verweilen, so lösen sie sich darin auf, und ohne Abscheidung von Manganoxydhydrat ist das Salz in das Mangancyanid-Cyankalium übergegangen. Werden die blauen Krystalle aus der Lösung genommen, aber nicht ausgewaschen, so genügt die anhaftende Mutterlauge sie in das andere Salz zu verwandeln. Sie werden roth und lösen sich in Wasser zu einer rothen Flüssigkeit klar auf. Dieselbe Zersetzung erleidet das Salz fast momentan, aber unter Abscheidung von Manganoxydhydrat, wenn man seine Lösung zum Sieden erhitzt.

Sie färbt sich und liefert beim Verdunsten rothe Krystalle. Wird eine Lösung des Mangancyanür-Cyankaliums im Wasserbad abgedampft, so färbt sich die Lösung roth und es scheidet sich eine rothe Masse aus. Diese enthält die ganze Menge Mangan. Die darüber stehende Flüssigkeit, die Kali- und Ammoniaksalze enthält, kann abgegossen werden. Die rothe Masse löst sich mit einer intensiv blutrothen Farbe auf, mit Zurücklassung von Manganoxydhydrat. Bei freiwilligem Verdunsten neben Schwefelsäure verliert die Lösung allmälig ihre rothe Farbe. Die Krystalle lösen sich in Wasser zu einer schwach röthlichen Flüssigkeit leicht auf aber werden dadurch leicht zersetzt und lassen sich deshalb aus Wasser allein nicht umkrystallisiren. Wird aber ein wenig Cyankalium-Lösung zugefügt, so wird die Zersetzung verhindert. Beim nochmaligen Verdunsten neben Schwefelsäure erhält man sehr schöne säulenförmige Prismen von mehr als einem Zoll Länge. Die Krystalle waren schön ausgebildet, vollkommen durchsichtig und besassen fast genau die Farbe des Nitroprussidnatriums. Aus einer andern Lösung, die nur eben den Boden des flachen Krystallisationsgefässes bedeckte, krystallisirten grosse sechseckige Tafeln. Dies wird wohl dadurch zu erklären sein, dass für die Bildung der Prismen kein Raum vorhanden und das Salz also genöthigt war, flach in Tafeln zu krystallisiren. Diese Krystalle hatten genau dieselbe Farbe, wie die andern. Dieselben Farben-Veränderungen kommen hier vor, wie bei dem Cyanürsalz und sie werden wahrscheinlich auf denselben Grund zurückzuführen sein.

Die Lösung war zwar zuerst roth, aber sie entfärbte sich fortwährend, bevor noch die Krystalle anfingen sich abzuscheiden, und schliesslich war die Lösung beinahe farblos. In beiden Krystallformen, den Prismen sowohl wie den Tafeln ist das Salz wasserfrei, an der Luft und bei 100° beständig, und hat die von Rammelsberg gefundene Zusammensetzung:

.5235 Gr. gaben .4176 Gr. K_2SO_4 = .18746 K = 35,81 %
„ „ „ .13746 Gr. MnS = .0869 Mn = 16,60 %
„ „ „ .24914 Gr. Verlust = 47,59 %.

	berechnet:	gefunden:
3K	= 35,75	35,81
Mn	= 16,75	16,60
6CN	= 47,52	47,59
	100,00	100,00

Dem entspricht die Formel $MnCy_3 + 3KCy$. Das Salz ist also dem rothen Blutlaugensalz analog zusammengesetzt und ist auch mit diesem isomorph, wie es schon von Handel[1]) gefunden worden ist. Der Uebergang des Cyanürsalzes in das Cyanidsalz zeigt auch einen wesentlichen Unterschied zwischen den Eisen- und Mangansalzen. Die Zersetzung durch blosses Stehen an der Luft ohne Abscheidung von Manganoxyhydrat muss, wie bei dem Eisensalz, auf Oxydation des Alkalicyanids beruhen, d. h. auf der Entziehung von einem Viertel des Kaliumgehalts im Mangancyanür-Cyankalium, und auf dem Eintreten des einen Atoms des freigewordenen Cyans in das Mangancyanür, um Mangancyanid zu bilden. Aber während bei der entsprechenden Eisenverbindung ein starkes Oxydationsmittel, wie Chlor oder chlorsaures Kali gebraucht werden muss, um diese Oxydation zu bewirken, geht sie hier von selbst schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich. Der Sauerstoff muss dabei aus der Luft entnommen werden, aber das Cyanidsalz bildet sich auch sogleich durch Kochen und Abdampfen der gelben Lösung unter Abscheidung von Manganoxydhydrat. Diese Zersetzung, wenn sie auf Bildung von Manganoxydhydrat beruht, muss unter gleichzeitiger Entziehung von Mangan und Kalium vor sich gehen. Hat die Luft hier freien Zutritt, so kann die Oxydation durch den Sauerstoff der Luft geschehen, wie früher, aber bei abgehaltener Luft kann sie nur durch Zersetzung des Wassers und Entwickelung

[1]) Jahresbericht 1859 p. 276.

von Wasserstoff vor sich gehen. Es ist auch möglich, dass die Bildungsweise gerade dieselbe, wie die erste ist, und dass die Abscheidung von Manganoxydhydrat auf der Zersetzung des fertig gebildeten Salzes beruht, denn an der Luft zersetzt sich das aufgelöste Salz nach und nach, sogar wenn Cyankalium dabei ist, und beim Kochen scheidet sich so lange Manganoxydhydrat ab, bis keine Spur Mangan mehr in der Lösung nachzuweisen ist.

In Alkohol zersetzt sich das Salz sehr langsam, rascher beim Kochen damit.

Mit Lösungen der neutralen Salze der Metalle giebt die frisch bereitete wässrige Lösung folgende Niederschläge. Durch Chlorbarium, Chlorcalcium, schwefelsaure Magnesia, essigsaure Thonerde, salpetersaures Uranoxyd und Platinchlorid wird sie nicht gefällt; Chlorcobalt, schwefelsaures Nickeloxydul, Quecksilberchlorid und essigsaures Blei geben braune Niederschläge. Schwefelsaures Kupfer giebt einen graulichen und salpetersaures Silber einen gelblichbraunen Niederschlag, oxydfreies schwefelsaures Eisenoxydul einen blauen, dem Berlinerblau ähnlichen Niederschlag. Eisenchlorid fällt nichts, sondern giebt eine blaue Lösung, aus der sich beim Stehen etwas Braunes abscheidet. Zinnchlorür giebt einen weissen, essigsaures Manganoxydul einen fleischrothen Niederschlag, der nach Rammelsberg aus drei Atomen Mangancyanür und einem Atom Mangancyanid besteht. Diese Niederschläge sind, wie bei dem Cyanürsalz, nicht sehr beständig und lassen sich nicht auswaschen. Sie werden dabei oxydirt und scheiden Manganoxydhydrat ab.

Um die innere Natur dieser Salze kennen zu lernen, hat man nur die eine von zweien Alternativen zu beweisen, nämlich, ob sie binäre Verbindungen sind, für welche Berzelius und später Kekulé alle Doppelcyanide ansehen, oder ob sie ein zusammengesetztes Radikal mit Mangan als Bestandtheil enthalten, wie es nach der Ansicht von Gay-Lussac und Liebig bei den entsprechenden Eisenverbindungen der Fall ist. Die Verschiedenheit und Theilung der Doppelcyanide in schwer- und leicht zersetzbare, oder besser in binäre und solche,

die ein metallhaltiges Radikal besitzen, gründen letztere auf das verschiedene Verhalten der beiden Gruppen zu Säuren und den gewöhnlichen Reagentien, zur Erkennung der darin enthaltenen schweren Metalle. In beiden Fällen wird das Alkalimetall durch verdünnte Säuren entzogen, und an seine Stelle tritt Wasserstoff. In jenem Falle aber bilden die neugebildete Cyanwasserstoffsäure und das Cyanmetall eine neue krystallisirbare Verbindung, die als eine Säure angesehen werden kann. In diesem Falle entwickelt sich Blausäure und das Cyanmetall scheidet sich ab. Ist es in der Säure löslich, so wird es durch einen Ueberschuss aufgelöst. Was die Reagentien auf das schwere Metall im ersten Falle betrifft, so ist es dadurch nicht nachzuweisen, bis die ganze Verbindung durch eine Säure zersetzt ist. Bei der andern Klasse ist das aber möglich.

Durch das Verhalten des Cyanürsalzes zu Wasser und die Bildungsweise des Cyanidsalzes ist es schon klar geworden, dass beide Verbindungen ausserordentlich lose verbunden sind, aber, um nach diesen Merkmalen näher zu entscheiden, zu welcher Klasse diese Salze gehören, wurden folgende Versuche gemacht:

Wird zu der frisch bereiteten Lösung des Mangancyanür-Cyankaliums verdünnte Salzsäure tropfenweise zugefügt, so entwickelt sich Blausäure und es fällt ein schmutzig gelber Niederschlag. Nach der Analogie sollte man diesen für Mangancyanür halten. Es sieht dem ersten Niederschlag sehr ähnlich, der beim Zusammenbringen des Manganoxydul- und Cyankalium-Lösung entsteht. Wie dieser lässt er sich nicht auswaschen, sondern wird auf dem Filtrum braun und grün Er scheint also noch etwas Cyankalium zu behalten, und das Mangancyanür kann als nicht isolirbar betrachtet werden. Dieser Niederschlag löst sich in einem Ueberschuss von Säure leicht auf. Das Mangan ist auch darin durch Schwefelalkalien nachzuweisen, obgleich das Schwefelmangan erst nach einiger Zeit fällt.

In der Lösung des Mangancyanid-Cyankaliums bringen

verdünnte Salzsäure und Salpetersäure keinen Niederschlag hervor, aber es entwickelt sich Blausäure.

Das Mangancyanid existirt also im freien Zustande nicht. Alle Versuche, Wasserstoff an die Stelle des Kaliums zu bringen, waren vergebens. Das entsprechende Bariumsalz wurde mit Schwefelsäure genau gefällt und von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirt, aber es konnten keine Krystalle erzielt werden. Wieder wurde das Kupfersalz, erhalten durch Fällen des Kaliumsalzes mit neutralem Kupfervitriol, mit Schwefelwasserstoffgas behandelt; das Filtrat von Schwefelkupfer enthält kein Mangan. Schwefelalkalien fällen aus der frisch bereiteten Lösung Schwefelmangan langsam nieder. Demnach müssen beide Salze als binäre Verbindungen angesehen werden.

Mangancyanür - Cyannatrium.

Wird zu einer Lösung von Cyannatrium, aus Natronlauge und Blausäure bereitet, essigsaures Manganoxydul gegeben, so treten dieselben Erscheinungen auf, wie beim Cyankalium. Zuerst fällt der gelblich weisse Körper, der gleich aufgelöst wird, dann ein blaugrüner Niederschlag, der sich, ebenfalls im Ueberschuss von Cyannatrium, leicht löst. Ist die Lösung concentrirt, so krystallisiren daraus reguläre Octaëder von amythyst-rother Farbe. Das Salz hat eine grosse Krystallisationsfähigkeit. Beim Filtriren schieden sich Krystalle auf dem Filtrum ab. Aus einer mit Eis abgekühlten Lösung erhielt ich nach einer Stunde grosse, durchsichtige, gut ausgebildete Octaëder von mehreren Millimetern im Durchmesser und gleichzeitig einen halben Zoll lange isolirte Nadeln. Wird Alkohol zu der Lösung gethan, bis das Salz anfängt sich abzuscheiden, so krystallisiren daraus lange Spiesse von derselben Farbe. Alle diese Krystalle verlieren nach wenigen Minuten über Schwefelsäure und bei 30° ihre Durchsichtigkeit und werden violettblau.

Um den Wassergehalt zu bestimmen, wurden sowohl Krystalle von der mit Alkohol versetzten Lösung genommen, als auch solche aus der durch Eis abgekühlten. Die ersteren wurden in einem Luftstrome von ungefähr 30—40° rasch getrocknet und die Krystalle ausgesucht, die noch nicht angefangen hatten, ihre Farbe zu verlieren. Die Krystalle der zweiten Probe wurden im Luftbad bei 30—40° getrocknet und sobald einige angefangen hatten zu verwittern, die noch durchsichtigen daraus genommen. Die beiden Proben wurden dann auf 100° erhitzt, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfand. Die Krystalle wurden dadurch ganz violett blau und beide Versuche gaben übereinstimmenden Wasser-Verlust:

I. .6645 Gr. verloren .2125 Gr. = 31,97 %
II. .823 Gr. verloren .26275 Gr. = 31,92 %

8 Moleküle Wasser verlangen 32,21 % Verlust. Die Analyse des wasserfreien Salzes von den drei Darstellungen gaben:

I. .14512 Gr. .13668 Gr. Na_2SO_4 = .04427 Gr. Na = 30,50%
„ „ .0413 Gr. MnS = .0261 Gr. Mn = 17,99%
„ „ .07475 Gr. Verlust = 51,51 %.
II. .6843 Gr. .64659 Gr. Na_2SO_4 = .20946 Gr. Na = 30,61%
„ „ .19278 Gr. MnS = .12187 Gr. Mn = 17,81 %
„ „ .35297 Gr. Verlust = 51,58 %.
III. .5215 Gr. .4918 Gr. Na_2SO_4 = .15932 Gr. Na = 30,55%
„ „ .14653 Gr. MnS = .09241 Gr. Mn = 17,72%
„ „ .26977 Gr. Verlust = 51,73%.

	berechnet:	gefunden:		
		I.	II.	III.
4Na	30,36	30,50	30,61	30,55
Mn	18,15	17,99	17,81	17,72
6CN	51,49	51,51	51,58	51,73
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Dem entspricht die Formel $MnCy_2 + 4NaCy + 8H_2O$.

Wegen der Unbeständigkeit der Verbindung konnten die Krystalle nicht gemessen werden.

Das Salz ist in Wasser leicht löslich und bildet eine schwach gelbe Flüssigkeit, aus der sich aber bald ein blaugrüner Körper abscheidet. Es erleidet demnach dieselben Veränderungen wie das Kaliumsalz. Beim Stehen an der Luft wird die Lösung roth, und die Krystalle lösen sich in der Mutterlauge auf.

Beim Kochen geschieht die Zersetzung sogleich und aus den beiden Lösungen krystallisirt das

Mangancyanid-Cyannatrium

und zwar in zwei Formen, entweder in Octaëdern, die bei auffallendem Lichte beinahe schwarz, bei durchfallendem blassviolett sind, oder in rothen Nadeln, die genau wie die des Kaliumsalzes aussehen.

Es war nicht zu ermitteln, von welchen besondern Umständen es abhängt, ob das Salz in der einen oder der andern Form krystallisirt. Die beiden Krystallformen lösen sich in Wasser zu einer röthlichen Flüssigkeit leicht auf, aber bei beiden scheidet sich bald Manganoxydhydrat aus.

Zum Umkrystallisiren wurde ein wenig Cyannatrium zugefügt. Bei mehrmaligem Umkrystallisiren erhielt ich aus derselben Probe bald die eine Krystallform, bald die andere. Das Salz ist auch dadurch merkwürdig, dass es Krystallwasser enthält. Wie das Natriumcyanürsalz mehr Krystallwasser enthält als das Kaliumcyanürsalz, so enthält das Natriumcyanidsalz Wasser, während das Kalisalz wasserfrei ist. Es ist übrigens zu bemerken, dass die entsprechenden Eisensalze auch mehr Wasser enthalten als die Kalisalze. Das Eisencyanürsalz krystallisirt in rhombischen und sechsseitigen Säulen und enthält zwölf Moleküle Wasser, und das Cyanidsalz hat drei Aequivalente.

Ueber Schwefelsäure verlieren die Mangansalze nach wenigen Minuten ihre Farbe und Durchsichtigkeit und werden braun. Die Wasserbestimmungen von beiden Krystallen

gestatten nicht den Wassergehalt mit Bestimmtheit anzugeben.

I. .452 Gr. der hygroskopisch trocknen schwarzen Krystalle verloren bei 100° .09643 Gr. = 21,16%. 8 Moleküle Wasser entsprechen 20,84%, 9 Moleküle 22,43%.

II. .1615 Gr. der rothen Krystalle verloren bei 100° .02025Gr. = 12,53%. 4 Moleküle Wasser entsprechen 11,39%, 5 Moleküle 13,84%.

Die Analyse des wasserfreien Salzes gab folgende Resultate:

.4281 Gr. gaben .3281 Gr. Na_2SO_4 = .10629 Na = 24,83%
„ „ „ .13165 Gr. MnS = .08321 Mn = 19,44%
„ „ „ .2386 Gr. Verlust = 55,73%.

	berechnet:	gefunden:
3Na	24,64	24,83
Mn	19,64	19,44
6CN	55,72	55,73
	100,00	100,00

Dem entspricht die Formel: $MnCy_3 + 3NaCy + (? H_2O)$.

Mangancyanür-Cyanammonium.

Wird zu einer aus Ammoniak und wässrigen Blausäure bereiteten Cyanammonium-Lösung essigsaures Manganoxydul gegeben, so fällt ein ganz weisser krystallinischer Niederschlag, der sich in einer concentrirten Lösung von Cyanammonium auflöst, in einer verdünnten aber unlöslich ist. Er lässt sich nicht ohne Zersetzung auswaschen, selbst nicht mit ausgekochtem Wasser in einer Atmosphäre von Kohlensäure oder Wasserstoffgas. Am reinsten wurde die Verbindung auf folgende Weise gewonnen: Zu einer concentrirten Lösung von Cyanammonium wurde eine gleiche Quantität Alkohol gethan. Die Lösung blieb klar, ohne Fällung von

Cyanammonium. Die Manganoxydul-Lösung wurde darauf tropfenweise hinzugefügt, wodurch der weisse krystallinische Niederschlag in grosser Menge ausfiel. Er wurde aufs Filtrum gebracht, und so rasch wie möglich mit alkoholhaltigem Wasser ausgewaschen. Dabei oxydirte er sich oberflächlich nur ein wenig und auch, nachdem er einige Tage neben Schwefelsäure gestanden hatte, sah er noch ziemlich weiss und rein aus; aber bei 100° zersetzte er sich und beim nachherigen Auflösen in Salzsäure kam, sobald die äussere Rinde aufgelöst war, der grüne Körper zum Vorschein.

Die Analyse des nun neben Schwefelsäure getrockneten Salzes gab:

I. .25615 Gr. .15405 Gr. MnS = .09758 Gr. Mn = 38,01%
II. .18155 Gr. .07639 Gr. NH_3 = .06291 Gr. N = 34,65%

Diese Resultate entsprechen dem Mangancyanür durchaus nicht.

	berechnet:	gefunden:
Mn	51,40	38,01
2C	22,43	—
2N	26,17	34,65
	100,00	

Am besten passen sie für die Formel $MnCy_2 + NH_4Cy$.

	berechnet:	gefunden:
Mn	36,42	38,01
4H	2,65	—
3C	23,84	—
4N	37,09	34,65
	100,00	

Es scheint also wesentlich dieser Körper zu sein, vielleicht mit etwas kohlensaurem Manganoxydul verunreinigt. Manganoxydul-Lösung zur Lösung des weissen Körpers in Cyanammonium gethan, fällt einen grünen Körper, der sich auswaschen lässt, aber bei 100° zersetzt wird.

Nach der Analyse hat er die Formel $MnCy_2 + NH_4Cy$.

I. .3321 Gr. gaben .19227 Gr. MnS = .12154 Gr. Mn = 36,59%
II. .1236 Gr. gaben .05536 Gr. NH_3 = .04559 Gr. N = 36,88%

	berechnet:	gefunden:
4N	= 36,43	36,88
Mn	= 37,09	36,59

Dieser Körper ist also dem grünen Körper bei den andern Salzen analog. Auch ist das Filtrat davon schwach gelb. Aber während das Kalium und das Natriumsalz sich mit Wasser zersetzen, so scheidet sich, wegen der leichten Zersetzbarkeit des Cyanammoniums, der grüne Körper auch bei Anwendung von überschüssigem Cyanammonium von selbst aus. Sogar Alkohol bringt dieselbe Zersetzung hervor und scheidet denselben Körper aus, wie die Analyse des ausgewaschenen und getrockneten Niederschlags zeigt:
.13485 Gr. gaben .07004 Gr. MnS = .04428 Gr. Mn = 36,18%

	berechnet:	gefunden:
Mn	= 36,43	36,18

Beim Abdampfen der gelben Lösung scheidet sich derselbe Körper aus.
.4214 Gr. gaben .24165 Gr. MnS = .15288 Gr. Mn = 36,28%

	berechnet:	gefunden:
Mn	= 36,43	36,28

Das Filtrat von diesem Körper war zwar roth, aber es war kaum eine Spur Mangan darin nachzuweisen. Es wurde auch ein Versuch mit der gelben Lösung gemacht, um zu sehen, ob das Cyanidsalz sich nicht beim freiwilligen Verdunsten bilden würde, aber Alkohol fällte nach einigen Tagen nur Zersetzungs-Producte daraus. Es ist demnach möglich, dass diese Salze in der Lösung existiren, aber wegen der Beschaffenheit des Cyanammoniums werden sie ungemein leicht zersetzt.

Mangancyanür - Cyanbarium.

Zu einer aus festem Barythydrat und Blausäure frisch bereiteten Lösung von Cyanbarium wurde essigsaures Manganoxydul gegeben. Unter denselben Erscheinungen wie früher, erhielt ich eine gelbe Lösung, die beim Abkühlen blaue Krystalle lieferte. Das Salz scheint etwas beständiger zu sein, wie die Alkalisalze. Die Lösung kann sogar etwas abgedampft werden, ohne sich zu zersetzen. Um das Salz frei von kohlensaurem Baryt zu erhalten, muss man es in einem kohlensäurefreien Raume auskrystallisiren lassen. Das Salz ist auch beständiger gegen Wasser und löst sich erst nach und nach auf, unter Abscheidung des grünen Körpers. Es enthält Krystallwasser, welches es neben Schwefelsäure nicht vollständig verliert. Bei der Analyse des bei 100° getrockneten Salzes gaben

.5133 Gr. .49602 Gr. $BaSO_4$ = .2916 Gr. Ba = 56,80%
„ „ .09002 Gr. MnS = .0564 Gr. Mn = 10,98%
„ „ .1653 Gr. Verlust = 32,22%.

	berechnet:	gefunden:
2Ba	56,50	56,80
Mn	11,34	10,98
6CN	32,16	32,22
	100,00	100,00

Es lässt sich daraus die Formel $MnCy_2 + 2(BaCy_2)$ schreiben. Beim längeren Verweilen in der Lösung wird das Salz in

Mangancyanid-Cyanbarium

verwandelt. Die blauen Krystalle lösen sich in Wasser auf, allein viel langsamer wie beim Kalium und Natriumsalz.

Wird die Lösung im Wasserbade abgedampft, so bleibt eine rothe Masse zurück, die sich mit rother Farbe in Wasser auflösen lässt. Bei freiwilligem Verdunsten neben Schwefelsäure und im kohlensäurefreien Raume scheidet sich eine krystallisirte hellrothe Masse, aber keine regelmässigen Krystalle aus. Diese wurden in möglichst wenig cyanbariumhaltigem Wasser aufgelöst und die Lösung wieder zum Krystallisiren hingesetzt. Es liessen sich keine gute Krystalle erzielen, aber die Verbindung war rein. Das Salz ist wasserfrei.

.63425 Gr. gaben .53439 Gr. $BaSO_4$ = .31421 Ba = 49,52%
„ „ „ .10254 Gr. MnS = .08315 Mn = 13,11%
„ „ „ .2369 Gr. Verlust = 37,35%.

	berechnet:	gefunden:
3Ba	49,34	49,52
Mn	13,21	13,11
12CN	37,45	37,35
	100,00	100,00

Demnach hat die Verbindung die Zusammensetzung $2(MnCy_3) + 3(BaCy_2)$.

Mangancyanür-Cyancalcium.

Das Salz wurde aus der wässrigen Lösung durch Fällen mit Alkohol gewonnen. Es fiel krystallinisch und blau.

.64025 Gr. des wasserfreien Salzes gaben
.44337 Gr. CaO = .17735 Gr. Ca = 27,70%
.16607 Gr. Mn_3O_4 = .11966 Gr. Mn = 18,68%
.34324 Gr. Verlust = 53,62%.

	berechnet:	gefunden:
2Ca	27,49	27,70
Mn	18,90	18,68
6CN	58,61	58,62
	100,00	100,00

Dies entspricht der Formel $MnCy_2 + 2(CaCy_2)$.

Mangancyanid-Cyancalcium.

Die durch Abdampfen erhaltene rothe Lösung liefert keine schöne Krystalle; aber man erhält, wenn die Lösung vor Kohlensäure sorgfältig geschützt wird, das Salz als eine gelblich rothe, krystallisirte Masse. Es ist wasserfrei.

.97362 Gr. gaben .74806 Gr. $CaSO_4$ = .22001 Gr. Ca = 22,60%
„ „ „ .2686 Gr. Mn_3O_4 = .19354 Gr. Mn = 19,88%
„ „ „ .56007 Gr. Verlust = 57,52%

	berechnet:	gefunden:
3Ca	22,14	22,60
2Mn	20,29	19,88
12CN	57,57	57,52
	100,00	100,00

Dem entspricht die Formel $2(MnCy_3) + 3(CaCy_2)$.

Versuche mit Thallium.

Wegen der Aehnlichkeit des Thalliums mit dem Kalium war es nicht unmöglich, es an die Stelle des Kaliums in die Doppelmangancyanide einzuführen, und dies war um so mehr zu erwarten, weil die entsprechenden Eisenverbindungen schon dargestellt und untersucht sind. Essigsaures Manganoxydul fällte aus der Lösung von Cyanthallium einen weissen grün werdenden Niederschlag. Die abfiltrirte wasserklare Lösung enthielt Thallium und Cyan, aber nur eine Spur Mangan. Der Rückstand schien sich in Cyanthallium nicht aufzulösen, aber er enthielt Kalium, Mangan und Cyan. Aus dem Filtrat fällte Alkohol weisses krystallinisches Cyanthallium.

Beim Abdampfen löste sich der grüne Körper nicht merklich auf und aus dem Filtrat krystallisirte nur essigsaures Thallium. Die Doppelcyanide scheinen also nicht zu existiren.

Versuche mit Wismuth.

Sublimirtes Wismuthchlorid wurde in eine concentrirte Cyankalium-Lösung getragen. Es fiel ein weisser Niederschlag. Durch Kochen wurde er rothbraun und die Lösung tiefroth. Die abfiltrirte Lösung enthielt aber kein Wismuth. Auch wurden trockenes Wismuthchlorid und Cyankalium in einer Röhre erhitzt, aber das Product löste sich nicht auf. Trockenes Schwefelwismuth und Cyankalium wirken auch in der Hitze nicht auf einander ein. Es sublimirten nur kleine Krystalle von kohlensaurem Ammoniak. Aus diesen Versuchen scheint hervorzugehen, dass die Cyan-Verbindungen des Wismuths nicht existiren.

Versuche mit Aluminium.

Beim Mischen einer Lösung von neutraler essigsaurer Thonerde mit Cyankalium fällt Thonerdehydrat und es entwickelt sich Blausäure. Beim Abdampfen mit einem Ueberschuss von Cyankalium löst sich das Thonerdehydrat nicht merklich auf. Zur Trockne abgedampft und mit Wasser ausgezogen bleibt der grösste Theil zurück, und Alkohol fällt aus dem Filtrat einen weissen krystallinischen Niederschlag, der aber keine Thonerde enthält. Ein anderer Versuch wurde auf trockenem Wege gemacht. Ich liess die Dämpfe von Chloraluminium über erwärmtes Cyankalium streichen und zog die erkaltete Masse mit Wasser aus. Es blieb viel zurück und aus dem Filtrat krystallisirte nur Chlorkalium.

Versuche mit Lanthan, Didym und Cer.

Die Aehnlichkeit dieser Metalle mit Mangan machte nicht unwahrscheinlich, dass man daraus ähnliche Verbindungen wie beim Mangan erhalten könnte. Die oxalsauren Salze der drei Metalle wurden unter Luftabschluss geglüht. Als sich kein Gas mehr entwickelte, wurde der Hals der Retorte zugeschmolzen, um den Luftzutritt zu verhindern.

Sobald die Masse kalt geworden war, wurde sie mit Essigsäure ausgezogen [1]), wobei sich ein ziemlich grosser Theil auflöste. Diese Lösung in Cyankalium-Lösung eingetragen, fällte einen röthlich weissen Niederschlag, der sich im Ueberschuss nicht auflöste. Im Wasserbade abgedampft und mit Wasser ausgezogen, entsteht eine tiefrothe Lösung, aber es bleibt viel ungelöst zurück, und Alkohol bewirkte keinen Niederschlag im Filtrat, welches überhaupt nur eine sehr kleine Menge der drei Metalle gelöst enthielt.

Versuche mit Uran.

In ihrer Abhandlung geben Haidlen und Fresenius an, dass, wenn man in Cyankalium-Lösung ein wenig Uran-Lösung giesst, man eine gelbe klare Lösung erhält. Bei Zusatz von mehr Uran-Lösung soll ein gelber Niederschlag von Urancyanid entstehen. Derselbe löst sich nur in einer sehr grossen Menge von Cyankalium beim Erwärmen auf. Säuren bewirken in dieser gelben Lösung keinen Niederschlag. Aus diesem Verhalten ziehen sie den Schluss, dass das dem rothen Blutlaugensalz entsprechende Salz existirt.

---

[1]) Es liegt hierin vielleicht eine Trennungsmethode der drei Metalle. Aus dem Rückstand von dem essigsauren Auszuge löste Salzsäure noch eine beträchtliche Menge auf und der Rückstand, mit Schwefelsäure dirigirt, gab eine in Wasser mit tief rothgelber Farbe ganz lösliche gelbe Masse.

Das gewöhnliche Cyankalium fällt aus neutralem essigsauren Uranoxyd einen starken gelben Niederschlag, der sich etwas in Cyankalium löst. Alkohol bringt einen ähnlichen Niederschlag in dem Filtrat hervor. Der erste Niederschlag enthält Uran, Kali und Kohlensäure, der zweite Uran und Kali, aber keine Kohlensäure, und in beiden war kein Cyan vorhanden. Das Filtrat im Wasserbade abgedampft, scheidet eine Masse aus und es bleibt keine Spur Uran mehr in der Lösung zurück; die gelbe Masse löst sich in Wasser auf, unter Zurücklassung von Uranoxyd-Oxydul und es scheiden sich daraus Krystalle ab, die Uran, Kali und Kohlensäure, aber kein Cyan enthalten. Die Verbindung ist demnach kohlensaures Uranoxyd-Kali.

Ein anderer Versuch wurde mit kohlensäurefreiem Cyankalium gemacht.

In dieser Lösung bewirkte die Uranoxyd-Lösung keinen Niederschlag, aber es krystallisirte daraus eine Verbindung, die Uran, Kali und Essigsäure enthielt. Alkohol brachte denselben Niederschlag hervor. Durch Abdampfen erhält man kohlensaures Uranoxyd-Kali.

Nach diesen Versuchen scheint eine Verbindung von Uran mit Cyan nicht zu existiren.

Wenn man einen Blick auf die schweren Metalle wirft, so findet man nur noch wenige, bei denen keine Doppelcyanverbindungen bekannt sind, und bei den meisten, wenn nicht bei allen, sind schon Versuche zur Hervorbringung derselben gemacht worden. Die einfachen Cyanverbindungen der meisten sind darstellbar, aber der Grund, warum sie mit Cyanalkalien keine Verbindungen eingehen können, ist eben so wenig zu erklären, wie es unmöglich ist, im Voraus zu sagen, ob diese Verbindungen überhaupt existiren können oder nicht.